

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CLIPPEDIMAGE= JP401298055A

PAT-NO: JP401298055A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01298055 A

TITLE: PRODUCTION OF CALCIUM PHOSPHATE SINTERED
COMPACT

PUBN-DATE: December 1, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NONAMI, TOORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TDK CORP

N/A

APPL-NO: JP63128204

APPL-DATE: May 27, 1988

INT-CL_(IPC): C04B035/00; A61L027/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain calcium phosphate sintered compact capable of being performed crystallization, sintering or growth of crystal at an arbitrary temp. by compounding boron compd. in a specific quantity ratio with calcium phosphate and thereafter by calcining.

CONSTITUTION: The boron compd. such as boric acid, boron oxide is added and compounded in 0.001-10%, preferably 0.05-0.5% to calcium phosphate such as hydroxyapatite, tricalcium phosphate. Then, the

calcium phosphate compounded with the boron compd. is calcined to obtain the calcium phosphate sintered compact. For the sintering, conventional know usual pressure sintering method, hot-press method, etc., can be used. The sintering temp. is usually 700-1500°C, preferably 800-1200°C. In the hot-press method, the pressure is usually 50-2000kg/cm² and the sintering time is usually 15min-10hr. The obtd. sintered compact is useful especially for artificial bone material.

COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

⑤Int.Cl.⁴
C 04 B 35/00
// A 61 L 27/00

識別記号

庁内整理番号

S-8924-4G
6971-4C

④公開 平成1年(1989)12月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑥発明の名称 リン酸カルシウム焼結体の製造方法

②特 願 昭63-128204

②出 願 昭63(1988)5月27日

⑦発 明 者 野 浪 亨 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
⑦出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
⑦代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 リン酸カルシウム焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 リン酸カルシウムにホウ素化合物を0.001〜10%の重量割合で添加し配合したのち、焼成することを特徴とするリン酸カルシウム焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリン酸カルシウム焼結体の製造方法に関する。さらに詳しくいえば、本発明はリン酸カルシウムに特定量比のホウ素化合物を添加配合したのち焼成することにより、リン酸カルシウムの反応温度を広範囲に変化させることができるため、リン酸カルシウムの焼成温度も広い範囲の中から任意に選択しうる、特に人工骨材料として有用なリン酸カルシウム焼結体の製造方法に関する。

従来技術

アパタイトやリン酸三カルシウムのようなリン

酸カルシウムは生体親和性を有し、その焼成体は整形外科、歯科等の分野で欠損骨、欠損歯根の補綴用人工骨などに使用する生体セラミックス材料として多用されている。

ところで、リン酸カルシウムは、その適性焼結温度の範囲が狭く、焼結する際に選択しうる温度に制限があるため、他の成分例えばセラミックスウイスキー、炭素ウイスキー、ジルコニア、チタンなどと複合させる場合、種々の困難を生じた。

例えば、アパタイトやリン酸三カルシウムにウイスキーを複合させるには、これらと適合した焼結温度をもつウイスキーを選ぶことが必要であり(特開昭52-132009号公報)、したがって従来は、リン酸カルシウムに合わせて低い焼結温度のウイスキーしか使用することができないという問題があった。

発明が解決しようとする課題

本発明は、このような従来法の欠点を改良し、リン酸カルシウムの反応温度を広範囲に変化させることができ、リン酸カルシウムの焼成温度も広

い範囲の中から任意に選択しうる、特に人工骨材料として有用なリン酸カルシウム焼結体の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

課題を解決するための手段

本発明者は、リン酸カルシウムを従来よりも広範な任意の温度で焼成しうるリン酸カルシウム焼結体の製造方法を開発するため種々研究した結果、リン酸カルシウムに特定量比のホウ素化合物を添加し配合したのち、焼成することにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、リン酸カルシウムにホウ素化合物を0.001~10%の重量割合で添加し配合したのち、焼成することの特徴とするリン酸カルシウム焼結体の製造方法を提供するものである。

以下本発明をより詳細に説明する。

本発明方法においては、先ず、リン酸カルシウムにホウ素化合物を0.001~10%、好ましくは0.005~2%、さらに好ましくは、0.05~0.5%の

99%以上になる温度)を高くすることができる。そして、この焼結温度はホウ素化合物の添加量が多くなるほど高くなる。

本発明方法で用いる原料中には、前記したホウ素化合物のほかに、その効果を損わない限り、成形改良剤、焼成促進剤、粒成長抑制剤、有機バインダー、着色剤、X線造影剤などの他の添加成分を任意に配合することができる。

次に、本発明方法においては、このようにして得られた配合物を焼成することが必要である。

この焼成は、従来公知の常圧焼成法、ホットプレス法などいかなる方法も使用することができる。例えば、焼成温度は通常700~1500℃、好ましくは800~1200℃であり、ホットプレス法における圧力条件は通常50~2000kg/cm²である。また、焼成時間は通常15分~10時間である。

このようにして得たリン酸カルシウム焼結体は、そのまま成形材料として用いることができるが、また所望に応じ各種ウイスキーと複合させて用いることもできる。さらに、これをアルミナやチタ

重量割合で添加して配合物とすることが必要である。

本発明に用いるリン酸カルシウムとしては、例えば水酸アパタイト、リン酸三カルシウム、リン灰石、リン酸水素カルシウムなどが挙げられる。

本発明に用いるホウ素化合物としては、例えばホウ酸、酸化ホウ素などが挙げられる。

これらの原料化合物は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

ホウ素化合物の添加量比がこれよりも少なくなると添加効果が十分には発揮されないし、またこれよりも多くなると添加量の増大の割には効果が上がらず、むしろリン酸カルシウム本来の生体親和性などの好ましい性質を損なうおそれがある。

このホウ素化合物は、あらかじめ調製されたリン酸カルシウムに添加する代りに、リン酸カルシウムの製造工程中にこれを添加し、最終的にリン酸カルシウム中に含有されるようにしてもよい。

このようにホウ素化合物を添加することにより、リン酸カルシウム焼結体の焼結温度(理論密度の

ンなどの異種材料と溶着して使用することもできる。

発明の効果

本発明方法によれば、リン酸カルシウムの反応温度を50~150℃という広い範囲内で変化させることができ、リン酸カルシウムの焼成温度も広い範囲の中から任意に選択することができるため、リン酸カルシウムの結晶化、焼結、あるいは結晶成長などを任意の温度で行うことが可能となり作業効率が向上するという顕著な効果を奏する。

このため、従来高温で使用するには、特別に高温型の材料を準備しなければならなかったが、その必要がなくなり、また他の材料と複合する場合に焼成温度による制限があったが、それが著しく緩和され、しかもより効果的な複合が行われるように焼成温度を調整しうるという利点がある。

さらに、従来、ベースのリン酸カルシウムの焼結条件は複合すべき配合材料の焼成温度により制限されるため焼結後に生成する組成、結晶系は、必然的に特定されることになったが、その許容度の拡

大によりこれまで生成させることができなかった組成のもの例えばアノーサイト、デイオブサイトなども生成可能になり、またその結晶の大きさやアスペクト比の調整も容易に行いうるようになった。このようにして、得られたリン酸カルシウム焼結体は、粉体、顆粒に成形し、単独であるいは他の材料と複合して、各種のリン酸系成形材料特に人工骨材料として好適に用いることができる。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

リン酸水素カルシウム100重量部に、ホウ酸の0.1%水溶液100重量部を加えて混合し、得られたスラリーをろ過後、120℃で5時間乾燥した。

次いで、このようにして得た水酸アパタイトを成形用金型に充てんし、400kg/cm²で加圧しながら、500℃から1500℃まで昇温させて焼成した。この間の熱収縮率の変化を測定した結果を図面に曲線Aとして示す。

放冷することにより、各種の焼結体を製造した。この焼結体についての、ホウ素添加量と焼成温度を第1表に示す。

なお、上記の焼成温度は各組成におけるD.L.で5%収縮する焼結体を得られる焼成温度に対応している。

第 1 表

試料 No.	1	2	3	4	5	6	7
ホウ素添加量 (重量%)	0	0.1	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
焼成温度 (℃)	880	970	1080	1150	1210	1230	1260
生成物	アノーサイト生成領域			デイオブサイト生成領域			

この表から明らかなように、ホウ素の添加量が増加するとともに焼結する温度(D.L.で5%収縮する温度)は高温にシフトする。

参考例1

実施例2

ホウ酸水溶液の量を1重量部とし、水99重量部とともに加えること以外は実施例1と同様にして水酸アパタイトを製造した。このものに関する熱収縮曲線を曲線Bとして図面に示す。

比較例

実施例1におけるホウ酸水溶液の代りに、水を用いる以外は実施例1と同様にして水酸アパタイトを製造した。このものの熱収縮曲線を曲線Cとして図面に示す。

この図面から明らかなように、本発明方法により得られる水酸アパタイトは比較例に対して高温で反応収縮する率が小さく、広範囲にわたって焼結温度を変えうるので、各種の成分と安定な複合材料を形成させることができる。

実施例3

リン酸水素カルシウムに、酸化ホウ素(B₂O₃)をホウ素換算で0~5重量%の範囲内の異なった量で添加し、毎分20℃の昇温速度で所定の焼成温度まで加熱し、その温度に10分間保持後自然

水酸アパタイト100重量部に対し、SiO₂ 12.26重量部、CaO 5.48重量部及びMgO 2.26重量部を配合したベース組成物に、B₂O₃をホウ素換算で0~5重量部添加し、ミキサーで60分間混合し、120℃で5時間乾燥したのち、金型プレスに充てんし、300kg/cm²の成形圧で成形した。次いで、この成形体を2時間、1200℃又は1300℃で焼成することにより焼結体を得た。このものの曲げ強度を第2表に示す。

第 2 表

試料No.	ホウ素含量(wt%)	焼成温度(℃)	曲げ強度(kg/cm ²)
1	0	1300	570
2	1	1300	710
3	3	1300	730
4	5	1300	890
5	5	1200	650

なお、5000倍拡大顕微鏡写真により組織状態を

第 3 表

試料No.	ホウ素含量(wt%)	焼成温度(℃)	曲げ強度(kg/cm ²)
1	0	1100	670
2	1	1100	1010
3	3	1100	770
4	3	1200	720

比較したところ、ホウ素を含有しない試料No.1は1300℃で水酸アパタイトが熔融し、ウイスキーとの複合状態は形成されていなかったが、ホウ素5重量%を含有する試料No.4は完全な複合状態を形成することが認められた。

参考例 2

水酸アパタイト100重量部に対し、SiO₂ 13.4重量部、CaO 8.6重量部及びAl₂O₃ 4.0重量部を配合したベース組成物に、B₂O₃をホウ素換算0～3重量部添加し、参考例1と同様にして成形し、焼成した。このようにして得られた焼結体の曲げ強度を第3表に示す。

この表から明らかなように、ホウ素を添加することにより水酸アパタイトは焼成温度を1200℃に高めても熔融することがなく、十分にウイスキーの強化効果が発揮されている。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明方法で得られた水酸アパタイトと比較のための他の水酸アパタイトの熱収縮を示すグラフである。

